

XP-002288906

AN - 1995-202513 [27]

AP - JP19930248268 19931004

CPY - TAKE

DC - A13 A25 G02 G03

DR - 1151-U

FS - CPI

IC - C08F212/08 ; C08L75/04 ; C09D7/12 ; C09D175/04 ; C09J175/04

MC - A04-C01A A05-G01B A08-M06 A08-P01 A12-A05F A12-B01K A12-R08 G02-A02H
G03-B02E4 G04-B02

PA - (TAKE) TAKEDA CHEM IND LTD

PN - JP7102020 A 19950418 DW199527 C08F212/08 005pp

PR - JP19930248268 19931004

XA - C1995-093447

XIC - C08F-212/08 ; C08L-075/04 ; C09D-007/12 ; C09D-175/04 ; C09J-175/04 ; (
C08L-025/08 C08L-075/04)

AB - J07102020 A thixotropic agent comprises crosslinked polymer particles
contg. at least 50 wt.% of styrene units.

- Also claimed is a polyurethane resin compsn. contg.: (a) an active isocyanate-contg. urethane prepolymer; and (b1) the above thixotropic agent or (b2) a thixotropic compsn. contg. plasticisers and the above thixotropic agent (b2 is separately claimed).

- USE - The thixotropic agent is used for the prepn. of one component sealants, adhesives and paints (claimed).

- ADVANTAGE - The thixotropic agent is hardly influenced by water and has low specific gravity. It does not form poisonous gases on combustion.

- (Dwg.0/0)

C - C08L75/04 C08L25/08

IW - THIXOTROPIC AGENT POLYURETHANE RESIN COMPOSITION COMPRISE CROSSLINK
POLYMER PARTICLE CONTAIN SPECIFIC AMOUNT STYRENE UNIT INFLUENCE WATER
LOW SPECIFIC GRAVITY

IKW - THIXOTROPIC AGENT POLYURETHANE RESIN COMPOSITION COMPRISE CROSSLINK
POLYMER PARTICLE CONTAIN SPECIFIC AMOUNT STYRENE UNIT INFLUENCE WATER
LOW SPECIFIC GRAVITY

NC - 000

OPD - 1993-10-04

ORD - 1995-04-18

PAW - (TAKE) TAKEDA CHEM IND LTD

TI - Thixotropic agent used in polyurethane resin compsn. - comprises
crosslinked polymer particles contg. specific amt. of styrene units
and is not influenced by water, has low specific gravity, etc.

A01 - [001] 017 ; G1843-R D01 F73 ; P1592-R F77 D01 ; H0259 ; H0011-R ;

- [002] 017 ; Q9999 Q9007 ; Q9999 Q6644-R ; Q9999 Q7158-R Q7114 ;
ND00 ; ND04 ;

- [003] 017 ; A999 A726 A691 ;

- [004] 017 ; R00981 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D94 F41 E00
E19 ; A999 A384 ; A999 A771 ;

A02 - [001] 017 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53
D58 D88 ; G0817-R D01 D51 D54 G0975-R D55 D58 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2551 L2506 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ;
S9999 S1025 S1014 ; A999 A782 ; A999 A726 A691 ; S9999 S1456-R ;

K9723 ; H0022 H0011 ; H0033 H0011 ; P1741 ;
- [002] 017 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53
D58 D88 ; G0851 G0840 G0817 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D54 D58
D90 H0215 ; R01463 G0408 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51
D53 D58 D63 D86 F27 F26 F41 H0215 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551
L2506 ; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; S9999 S1025
S1014 ; A999 A782 ; A999 A726 A691 ; S9999 S1456-R ; K9723 ;
H0033 H0011 ; P1741 ; P0088 ;
- [003] 017 ; N9999 N6644 ; N9999 N5709 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ;
B9999 B4488 B4466 ; B9999 B4842 B4831 B4740 ; B9999 B3452-R B3372 ;
N9999 N6882 N6655 ;
- [004] 017 ; R05329 D00 F48 F60 O- 6A S- Na 1A ; C999 C088-R C000 ;
C999 C293 ; S9999 S1616 S1605 ;
- [005] 017 ; R01151 D00 F44 H- C- 4A O- 6A Na 1A ; R05324 D01 D11 D10
D50 D61 D63 D94 F41 F62 Na 1A ; S9999 S1616 S1605 ; A999 A771 ;
A999 A635 A624 A566 ;

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102020

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

C08F212/08
C08L 75/04
C09D 7/12
C09D175/04
C09J175/04
//(C08L 75/04
C08L 25:08)

(21)Application number : 05-248268

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.10.1993

(72)Inventor : TAKEUCHI HIROSHI
OKAYA SUSUMU
OSHIMA JUNJI
MIYAGAWA MASAMITSU

(54) THIXOTROPIC AGENT AND POLYURETHANE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thixotropic agent which is less affected by water when used for thixotropy impartment, has a low specific gravity, and does not generate a toxic gas during burning.

CONSTITUTION: This thixotropic agent comprises particles of a cross-linked polymer containing 50wt.% or more styrene units and having a toluene-soluble content of 20wt.% or lower. The particles preferably have a weight-average particle diameter of 150nm or smaller. The objective resin composition contains this agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thixotropy agent which consists of a crosslinked polymer particle which contains a styrene unit 50% of the weight or more.

[Claim 2] The thixotropy agent according to claim 1 whose weighted mean particle diameter of a crosslinked polymer particle is 150nm or less.

[Claim 3] The thixotropy agent according to claim 1 or 2 whose toluene soluble of a crosslinked polymer particle is 20% or less.

[Claim 4] The thixotropy constituent containing a plasticizer and a thixotropy agent according to claim 1 to 3.

[Claim 5] The thixotropy constituent according to claim 4 whose plasticizer is di-(2-ethylhexyl)phthalate.

[Claim 6] The polyurethane resin constituent containing an activity isocyanate radical content urethane prepolymer, a thixotropy agent according to claim 1 to 3, or a thixotropy constituent according to claim 4.

[Claim 7] The liquid sealing material which consists of a polyurethane resin constituent of claim 6.

[Claim 8] Adhesives which consist of a polyurethane resin constituent of claim 6.

[Claim 9] The coating which consists of a polyurethane resin constituent of claim 6.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the polyurethane resin constituent containing a thixotropy agent and this, the thixotropy agent which it is hard to be influenced of moisture on the occasion of thixotropy grant, is low specific gravity in more detail, and does not generate a toxic gas at the time of combustion, either, and the polyurethane resin constituent containing this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The resin molding material for a coating, printing ink, adhesives, a sealing material or a spray up, or the hand lay up etc. has low viscosity, viscosity is low under spreading or the conditions that a shear rate is high after coating is carried out, and it is necessary on an activity to have the property, i.e., a thixotropy, in which viscosity becomes high under the conditions that a shear rate is low. The additive added in order to give a thixotropy is called a thixotropy agent, and organic substances, such as mineral matter, such as an impalpable powder silica, asbestos, and diatomaceous earth, vinyl chloride paste resin, a castor oil system wax, and an AMAIDO system wax, are used. Generally in the polyurethane resin constituent which fits these applications especially, addition of thixotropy agents, such as an impalpable powder silica and vinyl chloride paste resin, is performed. However, since it is remarkably influenced with the minute amount moisture in a constituent, in the case of the polyurethane resin constituent of a moisture hardening mold, a thixotropy is not stabilized by the manifestation of the thixotropy by the impalpable powder silica, but it makes use difficult extremely. On the other hand, by being inferior to thermal resistance and weatherability and saying that a toxic gas is generated by combustion, vinyl chloride paste resin is not desirable, when protecting earth environment. Moreover, in the application of which lightweight-ization is required, that specific gravity is also large poses a problem.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When this invention persons advance examination wholeheartedly about the thixotropy agent of this polyurethane resin constituent, by carrying out addition distribution of the crosslinked polymer particle containing 50% of the weight or more of a styrene unit at a polyurethane resin constituent, they find out discovering the outstanding thixotropy by which the fault of an impalpable powder silica and vinyl chloride paste resin was removed, and come to complete this invention. Namely, this invention aims at offering the thixotropy agent which consists of a crosslinked polymer particle whose weighted mean particle diameter is 150nm or less preferably, and whose toluene soluble is 20 or less % of the weight, including a styrene unit 50% of the weight or more.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The crosslinked polymer particle in this invention is manufactured by the emulsion-polymerization method. As a polymerization initiator used during a polymerization, organic peroxide system initiators, such as azo system polymerization initiators, such as persulfate system polymerization initiator [, such as sodium persulfate and potassium persulfate,], azobisisobutyronitril, 2, and 2'-azobisisobutanoic acid dimethyl, a cumene hydroperoxide, and diisopropylbenzene hydroperoxide, are used. As a surface active agent used during a polymerization, nonionic surface active agents, such as anionic surface active agents, such as sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium dioctyl sulfosuccinate, and sodium lauryl sulfate, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, polyoxyethylene monostearate, and a polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymer, are used. As a monomer which constitutes crosslinked polymer, the monomer which bears bridge formation of styrene and a crosslinked polymer particle is used. Styrene needs the thing of the whole use monomer used 50% of the weight or more. It is because compatibility with a plasticizer will be inadequate and a desired thixotropy will not be discovered, if there is less styrene than 50 % of the weight. The monomer which has two or more double bonds in which vinyl polymerization is possible as a monomer which bears bridge formation of a crosslinked polymer particle is used. The vinyl polymerization nature of two or more double bonds of this monomer may be equivalent, or nonequivalence is sufficient as it. The vinyl polymerization nature of a double bond as a monomer of equivalence Aromatic series divinyl monomers, such as a divinylbenzene, Ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Butylene-glycol diacrylate, hexanediol diacrylate, Hexanedioldimethacrylate, oligo ethylene glycol diacrylate, Oligo ethylene glycol dimethacrylate, trimethylol propane diacrylate, Trimethylol propane dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, The Pori allyl compounds, such as alkane polyol polyacrylates, such as trimethylolpropanetriacrylate, or alkane polyol polymethacrylate, and triallyl isocyanurate, etc. can be mentioned. The vinyl polymerization nature of a double bond can mention unsaturated-carboxylic-acid allyl ester, such as for example, allyl compound acrylate, allyl compound methacrylate, diallyl maleate, diallyl fumarate, and diaryl itaconate, etc. as a monomer of nonequivalence. the monomer which bears these bridge formation is independent -- or -- using together -- it can use -- the amount used -- 0.1 - of the whole use monomer -- it is 0.2 - 20 % of the weight preferably 50% of the weight.

[0005] Moreover, the monomer which constitutes crosslinked polymer can copolymerize the vinyl monomer in which styrene and an emulsion polymerization are possible in addition to styrene. As these vinyl monomers, for example Vinyltoluene, ethyl vinylbenzene, Aromatic series vinyl, such as alpha methyl styrene, and aromatic series vinylidene, for example, acrylonitrile, Vinylcyanides and cyanidation vinylidenes, for example, methyl (meta) acrylate, such as a methacrylonitrile, Ethyl (meta) acrylate, propyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, Cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Conjugated dienes, such as the alkyl (meta) acrylate whose alkyl groups, such as iso nonyl (meta) acrylate, are 1-8, for example, a butadiene, an isoprene, and a chloroprene, etc. are raised. When crosslinking density is high inside and takes structure similar to low core shell structure externally, the effectiveness of a thixotropy manifestation may increase. In order to reduce crosslinking density toward an outer layer from an inner layer, like the combination of a divinylbenzene and styrene, relatively, the monomer which bears high bridge formation of polymerization reactivity from the main monomer can be used, and it can obtain by carrying out an emulsion polymerization by monomer package preparation. Moreover, when carrying out an emulsion polymerization with a monomer continuation addition method, it can obtain also by changing the concentration of the monomer which bears the bridge formation in the monomer which carries out continuation addition.

Furthermore, also when introducing into a particle front face the monomer in which hydrogen bond is possible, the effectiveness of a thioxotropy manifestation may increase. As a monomer in which hydrogen bond is possible, the silane coupling agent which generates a silanol group by hydrolysis of hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, and hydroxypropyl methacrylate, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, vinyltrimetoxysilane, etc. can be raised. As for the amount used, it is desirable that it is 2 or less % of the weight of the whole use monomer.

[0006] As for the crosslinked polymer particle in this invention, it is desirable for toluene soluble to be 20 or less % of the weight. It is because a desired thioxotropy may not be discovered too if there is more toluene soluble than 20 % of the weight. After this toluene soluble adds toluene to the crosslinked polymer particle of a constant rate, distributes a crosslinked polymer particle in toluene by shaking etc. and separates toluene soluble according to centrifugal separation etc., it can ask for it from the ratio of the weight of residue, and the amount of the whole crosslinked polymer particle which distilled toluene out of this toluene solution. As for the crosslinked polymer particle of this invention, it is desirable for weighted mean particle diameter to be 150nm or less. The thing thing which has larger weighted mean particle diameter than 150nm is because a desired thioxotropy may not be discovered. Although the amount of the surfactant used needs for a large quantity as compared with the usual emulsion polymerization in order to obtain the crosslinked polymer particle of this small particle diameter, it can finish by copolymerizing a hydrophilic property or a water-soluble monomer, without not decreasing the amount of a surfactant or using it. As a hydrophilic property or a water-soluble monomer, partial saturation amides, such as partial saturation sulfonates, such as unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, and an itaconic acid, and styrene sulfonic-acid sodium, acrylamide, and methacrylamide, etc. can be mentioned. As for the amount used, it is desirable that it is 0.1 - 10% of the weight of the whole use monomer. The latex of the crosslinked polymer particle obtained according to the emulsion polymerization can remove water with spray dry, a salting-out, freezing coagulation, freeze drying, etc., and can take it out as thioxotropy agent powder of a crosslinked polymer particle. In this case, it is important to manage the moisture content of thioxotropy agent powder. For example, it is because it becomes the cause by which the moisture in thioxotropy agent powder and the activity isocyanate in an urethane prepolymer react, and storage stability is reduced when adding and using it for an urethane prepolymer. As for the moisture content of thioxotropy agent powder, it is desirable to consider as extent 0.5% or less. Thus, the obtained thioxotropy agent shows a thioxotropy by distributing to phthalate ester plasticizers, such as a plasticizer, for example, dibutyl phthalate, di-(2-ethylhexyl)phthalate, and phthalic acid diisononyl ester. Especially this property is excellent as a thioxotropy agent of a polyurethane resin constituent. In addition, on the occasion of use of the thioxotropy agent of this invention, well-known thioxotropy agents, such as an impalpable powder silica, may be used together.

[0007] The isocyanate radical content prepolymer in this invention For example, aliphatic series poly isocyanates, such as hexamethylene di-isocyanate and lysinemethylester diisocyanate Hydro-diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate, Alicyclic poly isocyanates, such as hydrogenation tolylene diisocyanate Tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, naphthylene diisocyanate, The poly isocyanate and polyether polyols, such as xylylene diisocyanate, [, such as aromatic series poly isocyanates] It is adjusted so that it may become large from 1 with the equivalent to the active hydrogen radical of polyol in polyols, such as polyester polyol and epoxy resin denaturation polyol, about the isocyanate radical of the poly isocyanate. This reaction is faced and they are a well-known catalyst and a plasticizer. Or a solvent etc. may be used. Usually, an isocyanate radical content is adjusted to 0.01 - 20%.

[0008] As an embodiment of the thioxotropy agent in this invention, for example a 1 liquid sealing material Besides the urethane prepolymer of a principal component, bulking agents, such as a calcium carbonate, clay, and talc, Plasticizers, such as phthalic ester and chloroparaffin, titanium oxide, carbon black, It is desirable to blend the crosslinked polymer particle of this invention one to 50% of the weight to the sealing material whole quantity as a thioxotropy agent in addition to the compound of curing catalysts, such as viscosity modifiers, such as pigments, such as an iron oxide, and a hydrocarbon system solvent, a tin system organic metal, and a lead system organic metal. Moreover, it is desirable to blend the crosslinked polymer particle of this invention other than the urethane prepolymer of a principal component 0.1 to 10% of the weight to the adhesives whole quantity as adhesives as a thioxotropy agent in addition to the compound of curing catalysts, such as tackifiers, such as coupling agents, such as bulking agents, such as a calcium carbonate, clay, and talc, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent, terpene resin, phenol resin, and rosin resin, a tin system organic metal, and a lead system organic metal. Furthermore, it is desirable to blend the crosslinked polymer particle of this invention other than the urethane prepolymer of a principal component 0.1 to 5% of the weight to the coating whole quantity as a coating as a thioxotropy agent in addition to the compound of curing catalysts, such as solvents, such as pigments, such as titanium and red ochre, toluene, a xylene, ethyl acetate, and butyl acetate, a tin system organic metal, and a lead system organic metal.

[0009] [Effect of the Invention] the earth which the thioxotropy agent of this invention was not able to be easily influenced of moisture on the occasion of thioxotropy grant, and is low specific gravity, does not generate a toxic gas at the time of combustion, either, and was not able to obtain the polyurethane resin constituent containing this thioxotropy agent by the impalpable powder silica and vinyl chloride paste resin -- it is environment-friendly and the stable product can be offered.

[0010]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the cable address used in an example means the following. Styrene St A divinylbenzene DVB 2-hydroxyethyl methacrylate HEMA Deionized water DIW Sodium dioctyl sulfosuccinate SSS sodium persulfate SPS Sodium hydrogencarbonate SHC -- in addition -- the weighted mean particle diameter of a core shell polymer - - Otsuka electronic incorporated company make -- it measured in laser particle-size analysis-system PA-3000.

[0011] Example 1 (manufacture of the crosslinked polymer particle A)

It is DIW in a polymerization container with a 5l. reflux condenser. 1260g, SSS 1% water solution 560g, SHC 1% water solution 280g was taught, and the temperature up was carried out to 80 degrees C, agitating under a nitrogen air current. St 138.6g, DVB SPS 2% water solution after having added 1.4g, applying for 10 minutes and making it distribute 280g was added and the polymerization was made to start.

Monomer emulsified liquid St 1243.2gDVB 12.6gHEMA 4.2gSSS 1% water solution 994.0gSHC 1% water solution SPS after continuing a reaction for 168.0g 30 minutes 2% water solution 98g is added and it is the above-mentioned monomer emulsified liquid. Continuation feed of the 2422g was carried out over 2 hours. 140g of feed-lines wash water was added, the temperature up was carried out to 90 degrees C, aging was performed at the temperature for 1 hour, and the crosslinked polymer particle latex of the weighted mean particle diameter of 116nm and 27.2% of solid content concentration was obtained. Spray drying of this latex was carried out with the spray dryer, and the fine particles of the crosslinked polymer particle A of 0.08% of content moisture contents were obtained.

[Measurement of amount of toluene soluble] crosslinked polymer particle A 1g is weighed precisely in a flask with a plug, and it is toluene. 50g was added and the polymer particle was completely distributed using the ultrasonic washer. the Hitachi Koki Co., Ltd. make after putting these dispersion liquid for one week -- using ultracentrifuge 70P-72, centrifugal separation was performed on

36000rpm and the conditions for 60 minutes, and toluene soluble was separated. From this toluene solution, distilling-off desiccation of the toluene was carried out, and weighing capacity of residue was carried out. The toluene soluble of the crosslinked polymer particle A was 13.2%.

[0012] Example 2 (manufacture of the crosslinked polymer particle B)

It is DIW in a polymerization container with a 5l. reflux condenser. 2200g, SSS 1% water solution 330g, SHC 1% water solution 220g was taught, and the temperature up was carried out to 70 degrees C, agitating under a nitrogen air current. St 108.8g, DVB SPS after having added 1.2g, applying for 10 minutes and making it distribute 2% water solution 220g was added and the polymerization was made to start.

Monomer emulsified liquid St 979.5gDVB 10.5gSSS 1% water solution 781.0gSHC 1% water solution They are a temperature up and SPS to 80 degrees C after continuing a reaction for 132.0g 30 minutes. 2% water solution 77g is added and it is the above-mentioned monomer emulsified liquid. Continuation feed of the 1903g was carried out over 2 hours. Feed-lines wash water 110g was added, the temperature up was carried out to 90 degrees C, aging was performed at the temperature for 1 hour, and the crosslinked polymer particle latex of the weighted mean particle diameter of 127nm and 21.3% of solid content concentration was obtained. Spray drying of this latex was carried out with the spray dryer, and the fine particles of the crosslinked polymer particle B of 0.10% of moisture contents and 13.8% of toluene soluble were obtained.

Examples 3 and 4 (manufacture of a thioxotropy plasticizer constituent (1) and (2))

20g of fine particles of the crosslinked polymer particles A and B was added to 80g of di-(2-ethylhexyl)phthalate, and mixed distribution was carried out in TK HOMODI spur by special opportunity-ized incorporated company. It was left at 40 degrees C for 4 hours, and 20-degree-C viscosity of the obtained thioxotropy constituent was measured by 5rpm and 50rpm after that using the rotational viscometer. Whenever [each viscosity and thioxotropy] is shown in Table 1.

[0013]

[Table 1]

揺変性可塑剤組成物	(1)	(2)
架橋ポリマー粒子	A	B
5 r p m粘度(Pa・s)	7 4 2	3 8 4
5 0 r p m粘度(Pa・s)	1 2 8	8 3
揺 変 度	5. 8	4. 6

Examples 5 and 6 (manufacture of a 1 liquid sealing material)

A 1 liquid sealing material (3) and (4) were prepared by the presentation of [Table 2], using diphenylmethane diisocyanate / bamboo NETO L-1003 (the amine equivalent 2700,% [of isocyanate radical contents / 1.56], 25-degree-C viscosity 200 Pa-s) by polyether system prepolymer Takeda Chemical Industries as an urethane prepolymer. Whenever [viscosity / in 20 degrees C / of each sealing material / and thioxotropy] is shown in [Table 2].

[Table 2]

シーリング材	(3)	(4)
タケネートL-1003	3 0	3 0
架橋ポリマー粒子A	3 0	2 5
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	3 2	3 0
酸 化 チ タ ン	8	8
ミネラルターベン	0	7
5 r p m粘度(Pa・s)	5 1 5	4 1 9
5 0 r p m粘度(Pa・s)	1 1 4	7 9
揺 変 度	4. 5	5. 3

Since the crosslinked polymer particle by this invention had the good manifestation of the thioxotropy by di-(2-ethylhexyl)phthalate, the moisture hardening sealing material (4) also with a good non-solvent was obtained. Furthermore, when mineral turpentine was used as a solvent, the sealing material (5) with the good workability of a spatula piece etc. was obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102020

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int. CL ⁸	識別記号	片内整理番号	P 1	技術表示箇所
C 0 8 F 212/08	M J U			
C 0 8 L 75/04	N G G			
C 0 9 D 7/12	P S M			
175/04	P H X			
C 0 9 J 175/04	J F H			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-248268	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)10月4日	(72) 発明者	殿内 寛 大阪府豊中市本町7丁目6番10号
		(72) 発明者	岡谷 進 大阪府高槻市松が丘3丁目3番28号
		(72) 発明者	大島 純治 大阪府豊中市上野東3丁目10番8号
		(72) 発明者	宮川 正光 大阪府豊能郡豊能町ときわ台4丁目12番地の18
		(74) 代理人	弁理士 岩田 弘 (外5名)

(54) 【発明の名称】 揺変剤及びこれを含有するポリウレタン樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】揺変性付与に際し、水分の影響を受けにくく、低比重で、燃焼時にも有毒ガスを発生しない揺変剤の提供。

【構成】スチレンユニットを50重量%以上含み、好ましくは重量平均粒子径が150nm以下で、トルエン可溶分が20重量%以下である架橋ポリマー粒子からなる揺変性、及び、これを含有するポリウレタン樹脂組成物。

(2)

特開平7-102020

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレンユニットを50重量%以上含む架橋ポリマー粒子からなる増粘剤。

【請求項2】 架橋ポリマー粒子の重量平均粒子径が150nm以下である請求項1記載の増粘剤。

【請求項3】 架橋ポリマー粒子のトルエン可溶分が20%以下である請求項1又は2記載の増粘剤。

【請求項4】 可塑剤と請求項1～3記載の増粘剤を含有する増粘性組成物。

【請求項5】 可塑剤がフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)である請求項4記載の増粘性組成物。

【請求項6】 活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーと請求項1～3記載の増粘剤または請求項4記載の増粘性組成物を含有するポリウレタン樹脂組成物。

【請求項7】 請求項6のポリウレタン樹脂組成物からなるシーリング材。

【請求項8】 請求項6のポリウレタン樹脂組成物からなる接着剤。

【請求項9】 請求項6のポリウレタン樹脂組成物からなる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は増粘剤およびこれを含有するポリウレタン樹脂組成物、更に詳しくは、増粘性付与に際して水分の影響を受けにくく、低比重で、燃焼時にも有毒ガスを発生しない増粘剤、及びこれを含有するポリウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】 塗料、印刷インキ、接着剤、シーリング材、或はスプレー・アップやハンドレイ・アップ用の樹脂成形材料等は、粘度が低く、塗布や塗工された後、ずり速度が高い条件下では粘度が低く、ずり速度が低い条件下では粘度が高くなる性質、すなわち、増粘性を持つことが作業上必要となる。増粘性を付与するために加える添加剤は増粘剤と呼ばれ、微粉末シリカ、アスベスト、珪藻土等の無機物質、塩化ビニルペーストレジン、ヒマシ油系ワックス、アマイド系ワックス等の有機物質が使用される。特に、これらの用途に適するポリウレタン樹脂組成物においては、微粉末シリカ、塩化ビニルペーストレジン等の増粘剤の添加が一般に行われている。しかし、微粉末シリカによる増粘性の発現は組成物中の微量水分により著しく影響を受けるために、湿気硬化型のポリウレタン樹脂組成物の場合には増粘性が安定せず、極めて使用を困難にしている。一方、塩化ビニルペーストレジンは耐熱性、耐候性に劣り、燃焼により有毒ガスを発生するということにより、地球環境を守る上で望ましくない。また軽量化を要求される用途においては、比重が大きいことも問題となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、かかる

2

ポリウレタン樹脂組成物の増粘剤について鋭意検討を進めたところ、50重量%以上のスチレンユニットを含む架橋ポリマー粒子をポリウレタン樹脂組成物に添加分散することにより、微粉末シリカ、塩化ビニルペーストレジンの欠点を取り除かれた、優れた増粘性を発現することを見だし本発明を完成させるに至ったものである。すなわち、本発明は、スチレンユニットを50重量%以上含み、好ましくは重量平均粒子径が150nm以下で、トルエン可溶分が20重量%以下である架橋ポリマー粒子からなる増粘剤を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明における架橋ポリマー粒子は、乳化重合法によって製造される。重合中に用いる重合開始剤としては過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩系重合開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルなどのアゾ系重合開始剤、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化化合物系開始剤が用いられる。重合中に用いる界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体などのノニオン性界面活性剤が用いられる。架橋ポリマーを構成するモノマーとしては、スチレン及び架橋ポリマー粒子の架橋を担うモノマーが用いられる。スチレンは使用モノマー全体の50重量%以上用いることが必要である。スチレンが50重量%より少ないと、可塑剤との相溶性が不十分であり、所望の増粘性が発現しないからである。架橋ポリマー粒子の架橋を担うモノマーとしては、ビニル重合可能な二重結合を2個以上有するモノマーが使用される。かかるモノマーの複数の二重結合のビニル重合性は、等価でも非等価でもよい。二重結合のビニル重合性が、等価のモノマーとしてはジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニルモノマー、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのアルカンポリオールポリアクリレートまたはアルカンポリオールポリメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートなどのポリアリル化合物などを挙げることができる。二重結合のビニル重合性が、非等価のモノマーとしては例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレレート、ジア

(3)

特開平7-102020

3

リルマレート、ジアリルイタコネート等の不飽和カルボン酸アリルエステルなどを挙げることができる。これら架橋を担うモノマーは、単独または併用して用いることができ、その使用量は使用モノマー全体の0.1～50重量%、好ましくは0.2～20重量%である。

【0005】また、架橋ポリマーを構成するモノマーは、スチレン以外にスチレンと乳化重合可能なビニルモノマーを共重合することができる。これらのビニルモノマーとしては、例えばビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、シアン化ビニリデン、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレートなどのアルキル基が1～8であるアルキル(メタ)アクリレート、例えばブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどの共役ジエンなどがあげられる。架橋密度が内部で高く、外部で低い、コアシェル構造に類似の構造をとる場合、縮変性発現の効果が增大することがある。架橋密度を内層から外層に向かって低下させるには、ジビニルベンゼンとスチレンの組み合わせのように、相対的に主モノマーより重合反応性の高い架橋を担うモノマーを使用し、モノマー一括仕込みで乳化重合することにより得ることができる。また、モノマー連続添加法で乳化重合する場合には、連続添加するモノマー中の架橋を担うモノマーの濃度を変化するることによっても得ることができる。さらに、粒子表面に水素結合可能なモノマーを導入する場合にも、縮変性発現の効果が增大することがある。水素結合可能なモノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシアリル(メタ)アクリレート、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの加水分解によりシラノール基を生成するシランカップリング剤をあげることができる。その使用量は使用モノマー全体の2重量%以下であることが好ましい。

【0006】本発明における架橋ポリマー粒子は、トルエン可溶分が20重量%以下であることが望ましい。トルエン可溶分が20重量%より多いと、やはり所望の縮変性が発現しない場合があるからである。かかるトルエン可溶分は、一定量の架橋ポリマー粒子にトルエンを加え、振盪等により架橋ポリマー粒子をトルエン中に分散させ、遠心分離等によりトルエン可溶分を分離した後、該トルエン溶液からトルエンを留去した残留分の重量と架橋ポリマー粒子の全体量の比率より求めることができる。本発明の架橋ポリマー粒子は、重量平均粒子径が150nm以下であることが望ましい。重量平均粒子径

4

が150nmより大きいものは、所望の縮変性が発現しない場合があるからである。かかる小粒子径の架橋ポリマー粒子を得るには、界面活性剤の使用量が通常の乳化重合に比較して多量に必要とするが、親水性、あるいは水溶性のモノマーを共重合することにより、界面活性剤の量を減少または使用せずに済ませることができる。親水性、あるいは水溶性のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸ナトリウムなどの不飽和スルホン酸塩、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和アミドなどを挙げることができる。その使用量は使用モノマー全体の0.1～10重量%であることが好ましい。乳化重合により得られた架橋ポリマー粒子のラテックスは、スプレイドライ、塩析、凍結凝析、凍結乾燥などにより水を除去し、架橋ポリマー粒子の縮変剤粉末として取り出すことができる。この場合、縮変剤粉末の水分含有量を管理することが重要である。例えば、ウレタンポリマーに添加して使用する場合は縮変剤粉末中の水分とウレタンポリマー中の活性イソシアネートとが反応し、貯蔵安定性を低下させる原因となるからである。縮変剤粉末の水分含有量は0.5%以下程度とすることが好ましい。このようにして得られた縮変剤は、可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニルなどのフタル酸エステル系可塑剤に分散することにより縮変性を示す。この性質はポリウレタン樹脂組成物の縮変剤として、特に優れている。尚、本発明の縮変剤の使用に際しては、微粉末シリカ等の公知の縮変剤を併用してもよい。

【0007】本発明におけるイソシアネート基含有ポリマーは、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート類等のポリイソシアネートとポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、エポキシ樹脂変性ポリオール等のポリオールとを、ポリイソシアネートのイソシアネート基をポリオールの活性水素基に対して当量で1より大きくするように調整される。この反応に際して、公知の触媒、可塑剤、あるいは溶剤等を用いてもよい。通常、イソシアネート基含有量は0.01～20%に調整される。

【0008】本発明における縮変剤の実施態様としては、例えば、一液シーリング材は、主成分のウレタンポリマーの他に、炭酸カルシウム、クレイ、タルクなどの充填剤、フタル酸エステル、塩化パラフィンなどの可塑剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄などの

(4)

特開平7-102020

5

5

顔料、炭化水素系溶剤などの粘度調整剤、錫系有機金属、鉛系有機金属などの硬化触媒の配合物に加えて増粘剤として本発明の架橋ポリマー粒子をシーリング材全量に対し1~50重量%配合することが好ましい。また、接着剤としては、主成分のウレタンプレポリマーの他に、炭酸カルシウム、クレイ、タルクなどの充填剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などの粘性付与剤、錫系有機金属、鉛系有機金属などの硬化触媒の配合物に加えて増粘剤として本発明の架橋ポリマー粒子を接着剤全量に対し、0.1~10重量%配合することが好ましい。さらに、塗料としては、主成分のウレタンプレポリマーの他に、チタン、ベンガラなどの顔料、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの溶剤、錫系有機金属、鉛系有機金属などの硬

10

スチレン
ジビニルベンゼン
2-ヒドロキシエチルメタクリレート
脱イオン水
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム
過硫酸ナトリウム
炭酸水素ナトリウム

St
DVB
HEMA
DIW
SSS
SPS
SHC

なお、コアシェルポリマーの重量平均粒子径は大塚電子株式会社製レーザー粒度解析システムPA-3000にて測定した。

【0011】実施例1（架橋ポリマー粒子Aの製造）

5リットル逆流冷却器付重合容器内にDIW 1260g、SSS 1%水溶液 560g、SHC 1%水溶液

280gを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら80℃に昇温した。St 138.6g、DVB 1.4gを添加し、10分間かけて分散させた後、SPS 2%水溶液 280gを添加して重合を開始させた。

モノマー乳化液

St	1243.2g
DVB	12.6g
HEMA	4.2g
SSS 1%水溶液	994.0g
SHC 1%水溶液	168.0g

30分間反応を続けた後、SPS 2%水溶液 98gを添加し、上記のモノマー乳化液 2422gを2時間かけて連続フィードした。フィードライン洗浄水140gを加え90℃に昇温し、その温度で1時間熟成を行なう。重量平均粒子径116nm、固形分濃度27.2%の架橋ポリマー粒子ラテックスを得た。このラテックスをスプレッドライヤーにて噴霧乾燥し、含有水分量0.08%の架橋ポリマー粒子Aの粉体を得た。

【トルエン可溶分量の測定】架橋ポリマー粒子A 1gを径付きフラスコに精秤し、トルエン 50gを加え、超音波洗浄器を用いてポリマー粒子を完全に分散させた。この分散液を1週間静置した後、日立工機株式会社

* 化触媒の配合物に加えて増粘剤として本発明の架橋ポリマー粒子を塗料全量に対し、0.1~5重量%配合することが好ましい。

【0009】

【発明の効果】本発明の増粘剤は、増粘性付与に際して水分の影響を受けにくく、低比重で、燃焼時にも有毒ガスを発生しないもので、該増粘剤を含有するポリウレタン樹脂組成物は、微粉末シリカおよび塩化ビニルベーストレジンでは得ることができなかった、地球環境にやさしく、安定した製品を提供することができる。

【0010】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例において用いる略号は以下のものを意味する。

製超遠心機70P-72を用いて、36000rpm、60分の条件で遠心分離を行い、トルエン可溶分を分離した。このトルエン溶液よりトルエンを真空乾燥し、残留分を秤量した。架橋ポリマー粒子Aのトルエン可溶分は13.2%であった。

【0012】実施例2（架橋ポリマー粒子Bの製造）

5リットル逆流冷却器付重合容器内にDIW 2200g、SSS 1%水溶液 330g、SHC 1%水溶液 220gを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら70℃に昇温した。St 108.8g、DVB 1.2gを添加し、10分間かけて分散させた後、SPS 2%水溶液 220gを添加して重合を開始させた。

モノマー乳化液

St	979.5g
DVB	10.5g
SSS 1%水溶液	781.0g
SHC 1%水溶液	132.0g

30分間反応を続けた後、80℃に昇温、SPS 2%水溶液 77gを添加し、上記のモノマー乳化液 1903gを2時間かけて連続フィードした。フィードライン洗浄水 110gを加え90℃に昇温し、その温度で1時間熟成を行って、重量平均粒子径127nm、固形分濃度21.3%の架橋ポリマー粒子ラテックスを得た。このラテックスをスプレッドライヤーにて噴霧乾燥し、水分含有量0.10%、トルエン可溶分13.8%の架橋ポリマー粒子Bの粉体を得た。

実施例3、4（増粘性可塑性組成物（1）、（2）の製造）

50

(5)

特開平7-102020

7

8

フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)80gに架橋ポリマー粒子A、Bの粉体20gを添加し、特殊繊維株式会社製TKホモディスパーにて混合分散させた。40℃にて4時間放置し、その後、得られた揺変性組成物の20℃粘度を回転粘度計を用いて5rpmと50rpmで測定した。それぞれの粘度および揺変度を表1に示す。

【0013】

【表1】

揺変性可塑性組成物	(1)	(2)
架橋ポリマー粒子	A	B
5rpm粘度(Pa・s)	742	384
50rpm粘度(Pa・s)	128	83
揺 変 度	5.8	4.8

10

* (3)、(4)を調製した。20℃における各シーリング材の粘度、揺変度を【表2】に示す。

【表2】

シーリング材	(3)	(4)
タケネートL-1003	30	30
架橋ポリマー粒子A	30	25
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	32	30
酸 化 テ タ ン	8	8
ミネラルターベン	0	7
5rpm粘度(Pa・s)	515	419
50rpm粘度(Pa・s)	114	79
揺 変 度	4.5	5.3

実施例5、6（一液シーリング材の製造）

ウレタンプレポリマーとしてジフェニルメタンジイソシアネート/ポリエーテル系プレポリマー武田薬品工業製タケネートL-1003（アミン当量2700、イソシアネート基含有量1.56%、25℃粘度200Pa・s）を用い、【表2】の組成で一液シーリング材

本発明による架橋ポリマー粒子は、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)による揺変性の発現が良好であるので、無溶剤でも良好な湿気硬化シーリング材(4)が得られた。更に溶剤としてミネラルターベンを使用するとヘラ切れ等の作業性が良好なシーリング材(5)が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

//C08L 75/04

25:08)